Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001039

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-014128

Filing date: 22 January 2004 (22.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



21.02.2005

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 - Date of Application:

2004年 1月22日

出願番号 Application Number:

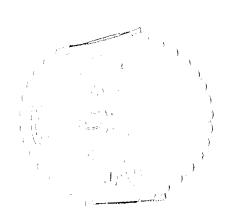
特願2004-014128

[ST. 10/C]:

[JP2004-014128]

出 願 人
Applicant(s):

宇部興産株式会社



2005年 3月31日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 1) (1)



特許願 【書類名】 【整理番号】 IWP040122A 特許庁長官殿 【あて先】 CO8G 64/02 【国際特許分類】 C08G 65/28 C08G 18/06 CO8G 18/42 【発明者】 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇 【住所又は居所】 部研究所内 【氏名】 渡辺 正徳 【発明者】 宇部興産株式会社宇 山口県宇部市大字小串1978番地の5 【住所又は居所】 部研究所内 【氏名】 河下 哲郎 【発明者】 宇部興産株式会社宇 山口県宇部市大字小串1978番地の5 【住所又は居所】 部研究所内 【氏名】 森上 敦史 【発明者】 宇部興產株式会社宇 山口県宇部市大字小串1978番地の5 【住所又は居所】 部研究所内 【氏名】 国村 勝 【発明者】 宇部興産株式会社宇 山口県宇部市大字小串1978番地の5 【住所又は居所】 部研究所内 柏木 公一 【氏名】 【特許出願人】 00000206 【識別番号】 宇部興産株式会社 【氏名又は名称】 【代表者】 常見 和正 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 012254 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1

【物件名】

【物件名】

要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記構造単位(a)と下記構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオール。

- (a) RO -
- (b) (CH₂)₂O-
- (c) -CH₂CH <math>(CH₃) O-

(但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数 $3\sim 5$ の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位(b)の平均モル数(n)及び構造単位(c)の平均モル数(m)は、構造単位(a) 1 モルに対して、それぞれ、 $0\leq n\leq 5$ 、 $0\leq m\leq 5$ 、 $1< n+m\leq 5$ を同時に満たす数値である。)

【請求項2】

ポリエーテルジオールが、1, 3 ープロパンジオール、1, 4 ーブタンジオール、1, 5 ーペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、請求項 1 記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項3】

ポリエーテルジオールの数平均分子量が $100\sim500$ である、請求項1又2記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項4】

数平均分子量が $400\sim500$ 0である、請求項 $1\sim3$ のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項5】

前記構造単位(a)と前記構造単位(b)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオール。

(但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数 $3\sim 5$ の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位(b)の平均モル数(n)は、構造単位(a) 1 モルに対して、 $1< n \le 5$ を満たす数値である。)

【請求項6】

ポリエーテルジオールが、1, 3 ープロパンジオール、1, 4 ーブタンジオール、1, 5 ーペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、請求項 5 記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項7】

ポリエーテルジオールの数平均分子量が100~500である、請求項5又は6記載の液 状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項8】

数平均分子量が400~5000である、請求項5~7のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項9】

請求項 $1 \sim 8$ のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタン。

【請求項10】

請求項1~8のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネートと鎖延長剤を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン。

【請求項11】

ページ: 2/E

ジイソシアネートが4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートである、請求項10記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項12】

【書類名】明細書

【発明の名称】液状ポリエーテルカーボネートジオール及び該ジオールをジオール成分に 持つ熱可塑性ポリウレタン

【技術分野】

[0001]

本発明は、液状ポリエーテルカーボネートジオール及び該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンに関する。液状ポリエーテルカーボネートジオールは、ポリウレタン、ポリエステル等の原料の他、高分子改質剤、高分子可塑剤などとして使用することができ、熱可塑性ポリウレタンは、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、人工皮革などとして使用することができる。

【背景技術】

[0002]

ポリウレタン、ポリエステル等の樹脂の原料に使用されるポリオールとしては、従来、ポリエーテルジオールやポリエステルジオールが主体であったが、耐熱性、耐加水分解性、耐候性などに優れた樹脂が得られることから、ポリカーボネートジオールが注目されている。しかし、反面、ポリカーボネート系の樹脂は剛性が高く伸びが小さいため、従来の樹脂(特にポリエーテル系)に比べて柔軟性に欠けることが指摘されていた。また、ガラス転移温度が高く、低温特性に劣ることも問題であった。このため、前記ポリオールとして、エーテル基を分子内に挿入したポリカーボネートジオール(即ち、ポリエーテルカーボネートジオール)が問題解決に当たって提案されている。

[0003]

このポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分としては、例えば、ポリカーボネート連鎖を主体とするジオール(特に 1,6 ーへキサンジオールポリカーボネートグリコール)とエチレンオキシド構造単位を含む混合ジオールであるか、或いは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキシド構造単位を主成分として有するブロック共重合体であるかいずれかの高分子ジオール(特許文献 1)や、

[0004]

1,6 - ヘキサンジオールをエーテル化して得られるポリエーテルジオール(特許文献2)、ポリエーテルポリオール(ジエチレングリコール、トリエチレングルコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等)と多価アルコール(エチレングリコール、1,2 - プロパンジオール、1,3 - ブタンジオール、1,6 - ヘキサンジオール等)の混合物(特許文献3)などが使用されている。

[0005]

しかし、上記のようなポリエーテルジオールを使用したポリエーテルカーボネートジオールは、室温で徐々に固化するか又は高粘稠液体で粘度が高いなど、取扱いにくいものであった。更に、それらのガラス転移温度が充分に低くないため、得られる樹脂の柔軟性や低温特性も満足できるものではなかった。

[0006]

また、ポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分として、1,6-ヘキサンジオールとエチレンオキシド及び/又は1,2-プロピレンオキシドとの反応で得られるジオールも使用されている(特許文献4)。このジオールを使用したポリエーテルカーボネートジオールは低粘度の液体で取扱いは容易であり、このポリエーテルカーボネートジオールをジオール成分に持つポリウレタンも低温特性の良好なものであったが、ポリエーテルジオールをジオール成分に持つポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタンに特有の高い伸度を充分に満足するものではなかった。

[0007]

【特許文献1】特開昭59-66577号公報

【特許文献2】特開昭63-305127号公報

【特許文献3】特開平2-255822号公報

【特許文献4】特開2002-256069号公報

【特許文献5】特開平10-36499号公報

【特許文献6】特開平10-204171号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0008]

本発明は、前記のような従来技術が有する問題を解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオール及び該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供することを課題とする。即ち、本発明は、低粘度で(取扱いが容易で)、かつ、ガラス転移温度が低く伸度が大きいポリウレタンを得ることができる(低温特性や柔軟性を満足できる樹脂が得られる)液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供すること、及び、該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

[0009]

本発明の課題は、(1)下記構造単位(a)と下記構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールによって解決される。

[0010]

- (a) RO -
- (b) (CH₂)₂O-
- $(c) CH_2CH(CH_3)O-$

(但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数 $3\sim 5$ の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位(b)の平均モル数(n)及び構造単位(c)の平均モル数(m)は、構造単位(a) 1 モルに対して、それぞれ、 $0\leq n\leq 5$ 、 $0\leq m\leq 5$ 、 $1< n+m\leq 5$ を同時に満たす数値である。)

[0011]

以下に、本発明(1)の液状ポリエーテルカーボネートジオールの好ましい態様を列記する。

- (2) ポリエーテルジオールが、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数 1 \sim 4 のアルキル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、前記(1)記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。
- (3) ポリエーテルジオールの数平均分子量が100~500である、前記(1)又(2) 記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。
- (4)数平均分子量が $400\sim5000$ である、前記(1) \sim (3)のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

[0012]

また、本発明の課題は、(5)前記構造単位(a)と前記構造単位(b)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールによっても解決される(但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数 $3\sim5$ の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数 $1\sim4$ のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位(b)の平均モル数(n)は、構造単位(a) 1 モルに対して、1< $n\leq5$ を同時に満たす数値である。)。

[0013]

以下に、本発明(5)の液状ポリエーテルカーボネートジオールの好ましい態様を列記する。

(6) ポリエーテルジオールが、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数 $1 \sim 4$ のアル

キル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、前記(5)記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

- (7) ポリエーテルジオールの数平均分子量が100~500である、前記(5)又(6) 記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。
- (8) 数平均分子量が $400\sim5000$ である、前記(5) \sim (7)のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

更に、本発明の課題は、(9)請求項 $1\sim8$ のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタン、(10)前記(1)~(8)のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネートと鎖延長剤を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンによって解決される。

[0015]

-以下に、本発明(10)の熱可塑性ポリウレタンの好ましい態様を列記する。

- (11) ジイソシアネートが4,4'ージフェニルメタンジイソシアネートである、前記
- (10) 記載の熱可塑性ポリウレタン。

【発明の効果】

[0016]

本発明により、従来技術が有する問題を解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオール及び該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供できる。即ち、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは低粘度で取り扱いが容易であり、このジオールをジオール成分として用いることで、低温特性に優れていると共に柔軟性や伸縮性(伸長性や変形回復性)を満足できる熱可塑性ポリウレタンを提供することができる。本発明の熱可塑性ポリウレタンは、このような優れた特性を有すると共に、耐熱性、耐加水分解性、耐候性なども有していて、バランスのとれた特性を有することから、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、人工皮革などとしての使用が可能になるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

$[0\ 0\ 1\ 7]$

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールである。即ち、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られるものである。但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数 $3\sim5$ の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数 $1\sim4$ のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位(b)の平均モル数(n)及び構造単位(c)の平均モル数(m)は、構造単位(a) 1 モルに対して、それぞれ、 $0\leq n\leq5$ 、 $0\leq m\leq5$ 、 $1< n+m\leq5$ を同時に満たす数値である。

[0018]

また、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールである。即ち、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)とを含んでなるポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られるものである。但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数3~5の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数1~4のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位(b)の平均モル数(n)は、構造単位(a)1モルに対して、1<n≤5を同時に満たす数値である。

[0019]

なお、本発明のポリエーテルカーボネートジオールにおいて、炭素数 $3\sim5$ のアルキレン基とは、プロピレン基(トリメチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基)、ペンチレン基(ペンタメチレン基)であり、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基などである。また、「液状」とは常温で流動性を有する状態をいう。

[0020]

本発明で使用される前記のポリエーテルジオールとしては、例えば、構造単位(a)と構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるものとして、一般式(I)~(VII)で表されるものなどが挙げられる。また、構造単位(a)と構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるものとして、これら一般式において構造単位(b)又は(c)の部分に、構造単位(b)及び(c)を含むものなども挙げられる。

[0021]

$HO - (b)_{n} - (a) - (c)_{m} - OH$	(I)
$HO - (b)_{n-1} - (a) - (b)_{n-2} - OH$	(II)
	(III)
$HO-(c)_{m1}-(a)_{m2}-OH$	(IV)
$HO-(a)-(b)_{n}-(c)_{m}-OH$	(= . /
$HO-(a)-(c)_{m}-(b)_{n}-OH$	(V)
$HO-(a)-(b)_n-OH$	(VI)
$HO-(a)-(c)_{m}-OH$	(VII)

(式中、a、b、c、n、mは前記と同様で、n1、n2、m1、m2は、n=n1+n2、m=m1+m2を満たす数値である。)

[0022]

このようなポリエーテルジオールは、例えば、1, 3 ープロパンジオール、1, 4 ーブタンジオール、1, 5 ーペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数1 ~4 のアルキル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させる方法により製造することができる。具体的には、例えば、前記特許文献 5 や 6 などに記載の方法により製造できる。

[0023]

即ち、本発明で使用されるポリエーテルジオールは、例えば、前記ジオール化合物の中の少なくとも一つと塩基性アルカリ金属化合物触媒(アルカリ金属水酸化物等)を入れた反応器に、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを連続的に送入しながら、80~150 $\mathbb C$ 、0.5~5 k g/c m²(49~490 k Pa)で、所定の(n 及びmに対応する)分子量が得られるまで反応させ、次いで、中和、脱水、乾燥、濾過などの後処理を行って製造される。この後処理は、場合により、水洗、乾燥のみでもよく、また、触媒除去のために吸着や蒸留を組み合わせて行っても差し支えない。

[0024]

[0025]

本発明で使用されるポリエーテルジオールの数平均分子量は $100\sim500$ 、更には $120\sim400$ であることが好ましい。そして、本発明で使用されるポリエーテルジオールの中では、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる(構造単位(c)を含有しない;m=0、 $1< n \le 5$ である)ポリエーテルジオール(例えば、前記一般式(II)又は(VI)で表されるもの)が更に好ましい。即ち、本発明で使用されるポリエーテルジオールとしては、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる(構造単位(c)を含有し

ない;m=0、 $1 < n \le 5$ である)ポリエーテルジオール(例えば、前記一般式(II)又は (VI) で表されるもの)で、数平均分子量が $100 \sim 500$ 、更には $120 \sim 400$ であるものが特に好ましい。

[0026]

また、本発明で使用されるポリエーテルジオールでは、構造単位(a)において、Rが炭素数 $3\sim 5$ の直鎖のアルキレン基で置換基を持たないものが更に好ましく、中でもRがトリメチレン基であるものが特に好ましい。

[0027]

本発明で使用されるカーボネート化合物としては、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネート、アルキルアリールカーボネートなどの脂肪族又は芳香族のカーボネート(炭酸エステル)が挙げられる。具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジーnーブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

[0028]

ポリエーテルジオールとカーボネート化合物の反応は、ポリカーボネートジオールを製造する公知の方法に従って行うことができる。即ち、前記のポリエーテルジオールとカーボネート化合物を、エステル交換触媒の存在下、副生する脂肪族又は芳香族アルコールを連続的に系外に抜き出しながらエステル交換反応させることにより、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールを製造することができる。

[0029]

このとき、ポリエーテルジオールの使用量は、目的物を生成させることができるなら特に制限されないが、得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール分子主鎖の両末端が実質的に水酸基となるように、カーボネート化合物に対して $0.8\sim3.0$ 倍モル、更には $0.85\sim2.0$ 倍モル、特に $0.9\sim1.5$ 倍モルであることが好ましい。また、エステル交換触媒の使用量は、ポリエーテルジオールに対して重量基準で $1\sim5000$ p p m、更には $10\sim1000$ p p mであることが好ましい。なお、カーボネート化合物は単独又は複数で使用できる。

[0030]

前記エステル交換反応の条件は、目的物を生成させることができるなら特に制限されないが、目的物を効率よく生成させることができるように、常圧下に $110\sim200$ ℃で $1\sim24$ 時間程度、次いで減圧下に $110\sim240$ ℃(特に $140\sim240$ ℃)で $0.1\sim20$ 時間程度反応させ、更に同温度で徐々に真空度を高めながら最終的に20 mm H g 以下となる減圧下で $0.1\sim20$ 時間程度反応させることが好ましい。また、副生アルコールを抜き出すためには、反応器に蒸留塔を設けることが好ましく、更に不活性ガス(窒素、ヘリウム、アルゴン等)流通下で反応させてもよい。

[0031]

なお、エステル交換触媒は、前記エステル交換反応を触媒する化合物であれば特に制限されない。例えば、四塩化チタン、テトラアルコキシチタン(テトラーnーブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等)などのチタン化合物や、金属スズ、水酸化スズ、塩化スズ、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス(2ーエチルへキサノエート)などのスズ化合物が好ましく挙げられる。これらの中では、テトラアルコキシチタン(テトラーnーブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等)、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス(2ーエチルへキサノエート)が好ましいが、中でもテトラアルコキシチタン(テトラーnーブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等)が特に好ましい。

[0032]

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、数平均分子量が400~5000、更には500~3000程度であるものが好ましい。このため、反応生成物の水酸基価(分子量)が目標範囲から外れる場合、即ち、分子量が小さい場合は、減圧下で更にポリ

エーテルジオールを留出させながら反応させ、分子量が大きい場合は、ポリエーテルジオ ールを添加して更にエステル交換反応させるなど、公知の方法によって分子量を調整する ことが好ましい。また、必要であれば、分子量調整後、液状ポリエーテルカーボネートジ オール中に残存するエステル交換触媒をリン系化合物(リン酸、リン酸ブチル、リン酸ジ ブチル等)で不活性化しておくことが好ましい。以上のようにして、本発明の液状ポリエ ーテルカーボネートジオールを得ることができる。

[0033]

このような本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールの数平均分子量は400~ 5000、更には500~3000であることが好ましい。そして、本発明の液状ポリエ ーテルカーボネートジオールでは、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる(構 造単位 (c) を含有しない;m=0、 $1 < n \le 5$ である) ポリエーテルジオールをジオー ル成分にもつもの、即ち、該ポリエーテルジオールとカーボネート化合物を反応させて得 られる液状ポリエーテルカーボネートジオールが特に好ましい。更に、構造単位(a)は Rが直鎖のアルキレン基であるものが好ましく、中でもトリメチレン基であるものが特に 好ましい。即ち、本発明では、構造単位(a)(Rはトリメチレン基である)と構造単位 (b) とを含んでなる (構造単位 (c) を含有しない; m=0、1< n≤5である) ポリ エーテルジオールをジオール成分にもつもの、即ち、該ポリエーテルジオールとカーボネ ート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールで、数平均分子 量が400~5000、更には500~3000であるものが特に好ましい。なお、ポリ エーテルジオールには、前記のように好適な数平均分子量のものがそれぞれ使用される。

[0034]

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールをジオ ール成分に持つもの、即ち、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネ ートと鎖延長剤を反応させて(ポリウレタン化反応によって)得られるものである。

[0035]

本発明で使用されるジイソシアネートとしては、脂肪族(脂環族を含む)又は芳香族の 各種ジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3 ートリメチレンジイソシアネート、1,4ーテトラメチレンジイソシアネート、1,6ー ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネ ート、2,4,4ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,9ーノナメチレン ジイソシアネート、1,10ーデカメチレンジイソシアネート、1,4ーシクロヘキサン ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'ージシクロヘキシルメタンジ イソシアネート、2,2'ージエチルエーテルジイソシアネート、水添化キシリレンジイ ソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートービウレット体等が挙げられる。

[0036]

また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、 トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'ージフェニルジイソ シアネート、1,5ーナフタレンジイソシアネート、4,4'ージフェニルメタンジイソ シアネート(MDI)、3,3,-メチレンジトリレン-4,4,-ジイソシアネート、 トリレンジソシアネートトリメチロールプロパンアダクト、トリフェニルメタントリイソ シアネート、4, 4, ージフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレン ジイソシアネート、3,3'ージクロロー4,4'ージフェニルメタンジイソシアネート 、トリイソシアネートフェニルチオホスフェート等が挙げられる。

[0037]

ジイソシアネートの中では、4,4'ージフェニルメタンジイソシアネート、1,6ー \wedge キサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましいが、中でも44, ージフェニルメタンジイソシアネートが特に好ましい。ジイソシソシアネートは単 独で使用しても複数で使用してもよい。

[0038]

本発明で使用される鎖延長剤としては、イソシアネート基と反応する水素原子を少なく 出証特2005-3028276 とも 2 個有する低分子化合物が挙げられる。このような化合物には、ポリオール、ポリアミン等があり、具体的には、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3- ブタンジオール、1, 4- ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8- オクタンジオール、1, 9- ノナンジオール、1, 10- デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3- メチルー1, 5-ペンタンジオール、3, 3- ジメチロールへプタン、1, 4- シクロヘキサンジメタノール、1, 4- ジヒドロキシエチルシクロヘキサン等の脂肪族ジオール(脂環族を含む)や、

[0039]

エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ピペラジン、メタ(又はパラ)キシリレンジアミン等の脂肪族又は芳香族ジアミンが挙げられる。

[0040]

更に、2-エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等の脂肪族又は芳香族アミノアルコールや、ヒドロキシエチルスルファミド、ヒドロキシエチルアミノエチルスルファミド等のヒドロキシアルキルスルファミドや、尿素、水なども鎖延長剤として挙げられる。鎖延長剤の中では、1, 4-ブタンジオール、2-エタノールアミン、1, 2-プロピレンジアミンが特に好ましい。鎖延長剤は単独でも複数でも使用できる。

[0041]

ポリウレタン化反応において、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールは、その一部が、脂肪族ジオール(脂環族を含む)とカーボネート化合物から製造される脂肪族ポリカーボネートジオールで置換されていてもよい。脂肪族ポリカーボネートジオールは単独でも複数でも使用でき、その使用量は、液状ポリエーテルカーボネートジオールと脂肪族ポリカーボネートジオールの合計量の50重量%以下である。

[0042]

前記脂肪族ジオール(脂環族を含む)としては、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチルクリコール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。これら脂肪族ジオールと反応させるカーボネート化合物には、前記と同様のものが挙げられる。

$[0 \ 0 \ 4 \ 3]$

ポリウレタン化反応は無溶剤下で行うことができ、また、イソシアネート基に対して不活性な溶剤の存在下でも行うことができる。無溶剤下の反応の場合、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤を混合し、これにジイソシアネートを混合して全量を一度に反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネートを反応させてイソシアネート基を有するプレポリマーを得た後、これに鎖延長剤を混合・反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤を混合し、これにジイソシアネートの一部を混合・反応させて水酸基を有するプレポリマーを得た後、更に残余のジイソシアネートを混合・反応させることによって、ポリウレタン化反応を行うことができる。無溶剤下の場合の好ましい反応温度は、80~150℃である。プレポリマーを経由する場合、低分子量のプレポリマーが得られるので、加熱して高分子量のものとする。

[0044]

溶剤存在下の反応の場合、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、更に鎖延長剤を混合した後、これにジイソシアネートを混合して全量を一度に反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、これにジイソシアネートを混合・反応させてイソシアネート基を有するプレポリマーを得た後、これ

に鎖延長剤を混合・反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、これに鎖延長剤とジイソシアナートの一部を混合・反応させて水酸基を有するプレポリマーを得た後、更に残余のジイソシアネートを混合・反応させることによって、ポリウレタン化反応を行うことができる。溶剤存在下の場合の好ましい反応温度は、20~100℃である。溶剤としては、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが代表的なものである。

[0045]

ポリウレタン化反応において、液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤の使用割合は、一般的には、前者1モルに対して後者が $0.1\sim10$ モルの範囲であることが好ましい。これらの使用量は目的とする熱可塑性ポリウレタンの物性により適宜決定される。また、ジイソシアネートの使用量は、液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤の合計量とほぼ等モルであることが好ましい。具体的には、液状ポリエーテルカーボネートジオール及び鎖延長剤に含まれる活性水素の合計量:イソシアネート基が、当量比で $1:0.8\sim1:1.2$ 、更には $1:0.95\sim1:1.05$ になるようにジイソシアネートを使用することが好ましい。なお、ポリウレタン化反応においては、反応促進のため、公知のアミン系又はスズ系の触媒を使用してもよい。

[0046]

このようにして得られる本発明の熱可塑性ポリウレタンは、分子末端が水酸基又はイソシアネート基のどちらでもよい。そして、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、イソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも2個有する化合物、或いはイソシアネート基を少なくとも2個有する化合物と更に反応させることによって、高分子量化又は網状化することができる。また、ウレタン結合及び/又はウレア結合を有する化合物、或いはイソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも3個有する化合物と反応させることによって、架橋構造を導入することもできる。更に、本発明の熱可塑性ポリウレタンには、本発明の効果を損なわない範囲で公知の各種添加剤を添加・混合しても差し支えない。

【実施例】

[0047]

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、ポリエーテルジオール及び液状ポリエーテルカーボネートジオールの物性は、下記の方法により測定した。

[0048]

1. 水酸基価 (OH価 (mgKOH/g)) : JIS-K1557 に準拠して分析し、次式により算出した。但し、式中、S は試料採取量 (g)、A は試料の滴定に要した 0. 5 N水酸化ナトリウム溶液の量 (m1)、B は空試験に要した 0. 5 N水酸化ナトリウム溶液の量 (m1)、f は 0. 5 N水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

OH価 (mgKOH/g) = 28.05 (B-A) f/S

[0049]

2. 数平均分子量 (Mn):次式により算出した。

Mn=112200/OH価

[0050]

3. 平均付加モル数 (n,m) : 次式により、エチレンオキシドの平均付加モル数 (n) 及びプロピレンオキシドの平均付加モル数 (m) を算出した。但し、式中、Mn は数平均分子量を、x は構造単位 (a) におけるR中のメチレン基の数を表す。

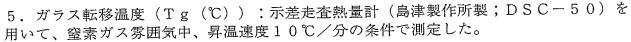
M n = 4 4 n + 5 8 m + 1 4 x + 3 4

[0051]

4. 酸価(mgKOH/g):次式により算出した。但し、式中、S は試料採取量(g)、C は試料の滴定に要した 0 . 1 N 水酸化ナトリウム溶液の量(m 1)、D は空試験に要した 0 . 1 N 水酸化ナトリウム溶液の量(m 1)、f 、f は 0 . 1 N 水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

酸価 (mgKOH/g) = 5.61(C-D)f'/S'

[0052]



[0053]

6. 粘度 (Pa·sec): E型回転粘度計 (東京計器製) を用いて 75℃で測定した。 【0054】

また、熱可塑性ポリウレタンの物性は下記の方法によって測定した。

1. 引張特性:JIS-K7311に従い、引張試験機(オリエンテック製;テンシロン UCT-5T)を用いて、23 \mathbb{C} 、50 % R H において測定し、初期弾性率、引張応力(100 %、200 %、300 %伸びでの値)、引張強さ、及び破断伸びを求めた。

[0055]

2. ガラス転移温度 (Tg):動的粘弾性測定装置 (レオメトリクス製;RSAII) を用い、周波数 1Hz、歪み量 0.05%、-100~200 $\mathbb C$ の温度範囲で引張モードにより動的弾性を測定した。損失弾性率のピーク温度を求め、Tgとした。

[0056]

3. 永久伸び:JIS-K7311に従い、引張試験機(オリエンテック製;テンシロン UCT-5T)を用いて、23 \mathbb{C} 、50 % R Hにおいて、試験片を破断伸びの1/2 に伸長させて10 分間保持した。次に、跳ね返させることなく急激に収縮させた後(リターン 速度500 mm/分)、試験片をチャックから取り外して10 分間放置し、標線間の長さ L (但し、伸長前の長さを L_0 とする)を測定して次式から算出した。ここでは、 L_0 を20 mmとした。

永久伸び (%) = $(L-L_0) \times 100 / L_0$

[0057]

4. ヒステリシス損失率:引張試験機(オリエンテック製;テンシロンUCT-5T)を用いて、23%、50%RHにおいて、 $5mm\times100mm$ の短冊型試験片をチャック間距離 40mmとして引張速度 10mm/分で 150%まで伸長させ、直ちに同速度で収縮させて測定し、次式から算出した。

ヒステリシス損失率 (%) = (伸長~収縮曲線によって囲まれた部分の面積) × 1 0 0 / (最初の応力~歪み曲線によって囲まれた部分の面積)

[0058]

[0059]

〔実施例1〕

[ポリエーテルジオールの製造]

ポリエーテルジオール (I) (1, 3-プロパンジオール1モルに対して平均1.27 モルのエチレンオキシドを付加させたもの)を特許文献5記載の方法により得た。ポリエーテルジオール (I) の物性を表1に示す。

[0060]

[液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造]

℃に保ったまま、 $300 \, \text{mmHg}$ で0.5時間、更に $100 \, \text{mmHg}$ で3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、 $1.9 \sim 0.2 \, \text{mmHg}$ gで4.5時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価 $50 \, \text{mgKOH/g}$ の液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

[0.061]

このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール(I) 2. 1 1 g(0.0160 モル)を加えて、185 \mathbb{C} 、200 mm H g で 2 時間撹拌して分子量調整した後、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを更に加えて、130 \mathbb{C} 、100 mm H g で 2 時間撹拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール(A)の物性を表 2 に示す。

[0062]

[熱可塑性ポリウレタンの製造]

[0063]

続いて、温度を室温に設定してポリウレタン化反応を更に進行させた。反応の進行と共に溶液粘度が上昇するので、E型粘度計を用いて1時間毎に粘度を測定し、粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40 $\mathbb C$ において51.2 $\mathbb P$ a・secであった。得られた溶液(熱可塑性ポリウレタン溶液)を60 $\mathbb C$ に加熱した後、離型性のあるガラス版にキャストし、70 $\mathbb C$ $\mathbb C$ $\mathbb C$ $\mathbb C$ $\mathbb C$ 間熱処理して約200 $\mathbb C$ $\mathbb C$

[0064]

「比較例1]

[ポリエーテルジオールの製造]

ポリエーテルジオール (II) (1,6- \wedge キサンジオール1モルに対して平均1.27 モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を実施例1と同様の方法により得た。ポリエーテルジオール (II) の物性を表1に示す。

[0065]

[液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造]

[0066]

このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール(II) 4.00g(0.023 モル)を加えて、実施例 1 と同様に分子量調整した後、更に実施例 1 と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール(B)の物性を表 2 に示す。

[0067]

[熱可塑性ポリウレタンの製造]

[0068]

このプレポリマー溶液を室温に設定した後、実施例1と同様に更に反応を進行させて、 粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40 ℃において43.9 Pa・secであった。そして、実施例1と同様に熱可塑性ポリウレ タンフィルムの物性を測定した。このフィルムの組成を表3に、物性を表4及び5にそれ ぞれ示す。

[0069]

「比較例2]

[熱可塑性ポリウレタンの製造]

実施例 1 と同様の反応器中で、ポリテトラメチレングリコール(保土谷化学製;分子量 1989) 50g(0.0251 モル)と 4 、4 、-ジフェニルメタンジイソシアネート 12.56g(0.0502 モル)をジメチルホルムアミド 110gに60 で完全に溶解させ、80 で 2 時間反応させた。次に、この溶液にn-ブチルアミン0.180g(0.0025 モル)とジメチルホルムアミド 20g を加え、室温で1.4 時間反応させた。次いで、1,2-プロピレンジアミン1.76g(0.0238 モル)とジメチルホルムアミド 20g を加え、3 で 5 分反応させて両末端に水酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを得た。

[0070]

このプレポリマー溶液を室温に設定した後、実施例1と同様に更に反応を進行させて、 粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40 ℃において39.4Pa・secであった。そして、実施例1と同様に熱可塑性ポリウレ タンフィルムの物性を測定した。このフィルムの組成を表3に、物性を表4及び5にそれ ぞれ示す。

[0071]

【表 1 】

	ポリエーテルジオール								
	記号	構造単位	n, m	Mn	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)			
実施例1	I	(a1), (b)	(n) 1.27	132	850	0.036			
上上較例1	I	(a2), (b)	(n) 1.27	174	644	0.007			

構造单位: (a1) - (CH₂)₃O-、(a2)-(CH₂)₆O-、(b) - (CH₂)₂O-

n:構造単位(a)1モルに対する構造単位(b)の平均モル数

m:構造単位(a)1モルに対する構造単位(c)の平均モル数

[0072]

【表2】

	ボリ	ポリエーテルカーボネートジオール					
	エーテル ジオール	記号	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	Mn	Tg (℃)	粘度 (Parsec)
実施例1	I	А	58.6	0.031	1915	-52.1	0.924
比較例1	П	В	56,3	0.032	1991	-62.4	0.658

【0073】 【表3】

	組成(*)					
	PECD	MDI	鎖延長剤			
実施例1	A;1	2	PD;1			
上比較例7	B;1	2	PD;1			
比較例2	T;1	2	PD;1			

(*) 数字はモル比を表す。

PECD: ポリエーテルカーボネートジオール

T: ポリテトラメチレングリコール

MDI: 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート

PD: 1, 2-ブロビレンジアミン

【0074】 【表4】

	物性									
The second secon			4n#a	引張応力		引張	破断	永久	ヒステリシス	
	Tg (℃)	融点(℃)	初期 弾性率 (MPa)	100% 応力 (MPa)	200% 応力 (MPa)	300% 応力 (MPa)	強さ (MPa)	ws 伸び (%)	かへ 伸び (%)	損失率 (%)
実施例1	-34		9.3	4.7	6.3	8,1	21.4	813	19	59
比較例1	-46		7.0	5.1	7.0	9.2	45.7	640	10	60
比較例2	-82	4	6.6	3.8	5.5	8.3	50.5	729	5	60

【0075】 【表5】

	物性(耐候性)					
	引張り強さ保持率 (%)	破断伸び保持率 (%)				
実施例1	70	50				
比較例1	65	25				
比較例2	12	5				

[0076]

以上の実施例及び比較例に見られるように、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、同一分子量で比較した場合、従来のものに匹敵する程度に低い粘度及び低いガラス転移温度を有し、これを用いて得られた熱可塑性ポリウレタンは従来のものと同程度に低いガラス転移温度を有すると同時に破断伸びが明らかに大きく、ポリエーテルジオールから得られた熱可塑性ポリウレタンの柔軟性及び伸縮性を充分に満足している。また、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールから得られた熱可塑性ポリウレタンは、ポリエーテルジオールから得られた熱可塑性ポリウレタンに比べて非常に良好な耐侯性を有している。

【書類名】要約書

【要約】

本発明は、低粘度でかつガラス転移温度が低く伸度が大きいポリウレタンを得 【課題】 ることができる液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供すること、及び、該ジオー ルをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、下記構造単位 (a)と下記構造単位 (b)及び/又は (c)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボ ネートジオールによって解決される。

(a) -RO-, (b) -(CH₂)₂O-, (c) -CH₂CH (CH₃) O-

(但し、Rは、炭素数1~4のアルキル基で更に置換されていてもよい、炭素数3~5の 直鎖のアルキレン基であり、構造単位(b)の平均モル数(n)及び構造単位(c)の平 均モル数 (m) は、構造単位 (a) 1モルに対して、それぞれ、 $0 \le n \le 5$ 、 $0 \le m \le 5$ 、1 < n + m ≤ 5 を同時に満たす数値である。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号

. 特願2004-014128

受付番号

5 0 4 0 0 1 0 3 9 0 7

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成16年 1月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 1月22日

特願2004-014128

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

2001年 1月 4日 住所変更 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社